

KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020030080158
(43)Date of publication of application: 11.10.2003

A

(21)Application number:	1020020018671	(71)Applicant:	LG CHEM. LTD.
(22)Date of filing:	04.04.2002	(72)Inventor:	JUNG, YEONG GEUN SON, SEONG UK JUN, SEONG HO KIM, WON GUK YOON, SEONG CHEOL LIM, TAE SEON KIM, HEON OH, JAE SEUNG

(51)Int. Cl. C08F 210 /00

(54) MULTICYCLIC OLEFIN POLYMER HAVING NORBORNENE MONOMER OF PAUSON-KHAND TYPE AND PREPARATION THEREOF

(57) Abstract:

PURPOSE: Provided is a cyclic olefin addition polymer having a norbornene derivative obtained by Pauson-Khand reaction, which has low hygroscopic property, high glass transition temperature, excellent heat stability, oxidation stability, chemical resistance, metal adhesion and barrier property. CONSTITUTION: The polymer is a cyclic olefin addition homopolymer of the compound represented by the formula 1 or formula 2, wherein k is an integer of 0 to 4; each of l is independently or simultaneously an integer of 0 to 4; each of R1-R4 is independently or simultaneously hydrogen, halogen, a C1-C20 linear or branched alkyl, alkoxy, alkoxyalkyl, alkoxysilyl, alkylperoxy, alkylcarbonyloxy, aryloxy, aryloxysilyl, alkenyl or vinyl, a C6-C40 aryl substituted or non-substituted by a hydrocarbon, a C7-C15 aralkyl substituted or non-substituted by a hydrocarbon, a C3-C20

alkynyl or a sulfur-containing radical, in which R1 and R2, or R3 and R4, respectively, are bonded together to form a C1-C10 alkylidene group, a C3-C12 saturated or unsaturated cyclic group or a C6-C17 aromatic ring compound, if each of them is not hydrogen or a halogen; and R5 is an alkyl diradical, aryl diradical, alkoxyalkyl diradical, alkoxysilyl diradical or an alkenyl diradical.

copyright KIPO 2004

Legal Status

Date of request for an examination (20020404)

Notification date of refusal decision (00000000)

Final disposal of an application (registration)

Date of final disposal of an application (20050614)

Patent registration number (1005033710000)

Date of registration (20050714)

Number of opposition against the grant of a patent ()

Date of opposition against the grant of a patent (00000000)

Number of trial against decision to refuse ()

Date of requesting trial against decision to refuse ()

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) . Int. Cl.⁷
C08F 210/00

(11) 공개번호 특2003-0080158
(43) 공개일자 2003년10월11일

(21) 출원번호 10-2002-0018671
(22) 출원일자 2002년04월04일

(71) 출원인 주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자 정영근
서울특별시양천구신정동목동아파트1410동203호

손성욱
경상남도밀양시초동면반월리688번지

전성호
대전광역시유성구도룡동LG사택8동505호

김원국
경기도수원시권선구당수동인정아파트101동103호

윤성철
대전광역시유성구도룡동386-42LG사원아파트3동502호

임태선
대전광역시유성구도룡동LG화학사택3동410호

김현
대전광역시유성구도룡동LG화학사원아파트2동308호

오재승
대전광역시유성구도룡동타운하우스7동101호

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 포오손-칸트 타입의 노보넨계 단량체를 갖는 다중고리형올레핀 중합체와 그의 제조방법

요약

본 발명은 고리형 올레핀 중합체에 관한 것으로, 특히 포오손-칸트 반응을 이용해서 만들어진 노보넨 유도체를 포함하는 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 중합체 및 이의 제조 방법으로, 특히 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물과 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 중합체 및 이의 제조 방법을 제공한다.

색인어

노보넨, 포오손-칸트, 고리형 올레핀 부가 공중합체, 다중고리

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고리형 올레핀 중합체에 관한 것으로, 특히 포오손-칸트 반응을 이용해서 만들어진 노보넨 유도체를 포함하는 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 중합체 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

노보넨계 화합물의 공중합체는 유전상수와 흡습성이 낮고, 투명도가 우수하며, 높은 유리전이온도($T_g > 200^\circ\text{C}$)를 가지고 있으므로 반도체나 TFT-LCD의 절연막, 다중칩 모듈(multichip modules), 집적회로(IC), 전자소재의 봉지제나 평판 디스플레이(flat panel display) 혹은 광학용을 위한 저유전 코팅제 혹은 필름 혹은 패키징 등으로 사용되어질 수 있다. 현재, 전자 소재용 저유전 물질로는 폴리이미드나 BCB(bis-benzocyclobutenes) 등이 사용되고 있으며, 광학소재용으로는 PMMA(polymethylmethacrylate)나 PC(polycarbonate) 등이 사용되어지고 있다.

그러나 폴리이미드의 경우 열안정성 및 산화 안정성, 높은 유리 전이온도, 우수한 기계적 특성에도 불구하고 높은 수분흡수율에 기인한 소재의 부식과 유전상수의 증가, 비등방적 전기적 특성, 구리선과의 반응을 줄이기 위한 전처리의 필요성 그리고 금속과의 부착성 등이 문제로 지적된다. BCB는 수분 흡습성과 유전상수가 폴리이미드보다 낮으나, 금속부착성이 좋지 않으며, 원하는 물성을 얻기 위해서는 고온에서 숙성(curing)해야하는 문제가 있다. 이때 물성은 숙성(curing) 시간과 온도에 영향을 받는다.

고리형 올레핀의 공중합체는 탄화수소의 함량이 높아서 유전상수가 낮으며 흡습성이 낮은 특성을 갖는다. 고리형 모노머를 중합하는 방법은 ROMP(ring opening metathesis polymerization), HROMP(ring opening metathesis polymerization followed by hydrogenation), 에틸렌과의 공중합 그리고 균일 중합 등이 있다.

ROMP에 의해 합성되는 고리형 올레핀의 공중합체는 주쇄의 불포화 때문에 열안정성 및 산화 안정성이 크게 떨어지는 단점이 있으며 용도로는 열가소성 수지나 열경화성 수지, 특히 반응 주입 성형(Reaction injection molding)에 의해 회로 기판으로 사용된다는 것이 알려져 있다(미국특허 제5,011,730호).

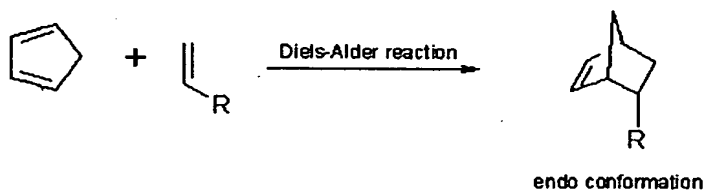
ROMP에 의해 합성되는 수지의 단점을 극복하기 위하여 수지를 수침시키는 방법이 알려져 있다. 수침은 일반적으로 ROMP 폴리머의 유리전이온도를 약 50°C 증가시킨다. 그러나 합성 단계가 증대되는 데서 비롯된 비용의 증가와 폴리머의 약한 기계적 물성 등이 이러한 폴리머의 상업적 응용에 장애가 되고 있다.

에틸렌과의 공중합을 통한 부가중합의 경우 메탈로센계 촉매를 사용하여 토파스(Topas)라는 제품이 독일의 티코나(Ticona)라는 회사에서 출시되었고, 또한 균일계 바나듐 촉매를 사용하여 아펠(Apel)이라는 제품이 일본의 미쓰이(Mitsui)사에서 출시되었다. 그러나 이 방법은 이렇게 생성된 공중합체가 기능기를 가지고 있지 않아서 경도나 금속부착성이 낮은 단점을 가지고 있다. 또한, 지르코늄 계열의 메탈로센 촉매를 사용하는 경우 분자량 분포가 작으면서도 고분자량의 폴리머가 얻어진다고 보고되었다(Plastic News, Feb. 27, 1995, p.24). 그러나 고리형 모노머의 농도가 높아감에 따라서 활성이 감소되며, 이 공중합체는 유리전이온도가 낮은 단점($T_g < 240^\circ\text{C}$)을 보인다. 또한 열안정성이 증대되어도 기계적 강도가 약하며, 탄화수소 용매나 할로젠화 탄화수소용매에 대한 내화학성이 낮은 단점이 있다.

이후 1990년에 카민스키에 의해 지르코늄계의 메탈로센 촉매를 이용한 노보넨의 균일 중합이 보고되었으나, 이때 생성된 노보넨 폴리머는 결정성이 매우 높고 일반적인 유기용매에 녹지 않으며 유리전이 온도를 보이지않고 열분해되기 때문에 더 이상의 연구가 실행되지 못하였다(Kaminsky, W.; Bark, A.; Drake, I. Stud. Surf. Catal. 1990, 56, 425). 후전이 금속 촉매를 이용한 노보넨계 모노머의 중합은 이미 1977년에 보고되었다(Gaylord, N.G.; Deshpande, A.B.; Mandal, B.M.; Martan, M. J. Macromol. Sci.-Chem. 1977, A11(5), 1053-1070). 후전이 금속을 이용하여 노보넨을 중합하는 경우 공중합체에 적당한 기능기를 도입할 수 있으며, 이때 생성된 공중합체는 유기 용매에 녹으며 또한 높은 유리전이온도, 고투명 특성등의 특징을 갖는다.

그러나 유기화학적 합성 방법을 통한 노보넨계 모노머 합성에는 한계가 있으므로 다양한 기능기를 가지는 노보넨 공중합체의 제작이 쉽지는 않다. 또한 딜스알더 반응을 통하여 기능기를 도입하는 경우 하기 반응식 1과 같이, 도입된 기능기는 엔도(endo)/엑소(exo)의 구별없는 혼합물이 생성된다. 이때 엔도(endo) 구조를 가지는 노보넨(norbornene)의 경우 촉매에 따라서 엑소(exo) 구조를 가지는 모노머(monomer)에 비해 반응성이 현저히 떨어지는 것으로 알려져 있으므로 선택적으로 엑소(exo) 위치에 치환기를 도입하는 방법이 필요하다.

[반응식 1]



발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상기 종래의 문제점을 고려하여 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열안정성 및 산화 안정성이 우수하고, 내화학성이 우수하고 질기며, 금속 접착성이 우수한 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 또 다른 목적은 광학적 특성이 우수한 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 집적회로나 다중 칩모듈과 같은 전자소재를 구성하는 저유전 코팅제 또는 장벽성(barrier property)이 필요한 패키징 등의 필름에 사용되는 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 전자소재의 기질에 잘 부착되는 고리형 올레핀 부가 중합체 및 그의 제조방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 목적을 달성하기 위하여, 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 호모폴리머, 및 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물과 노보넨계 화합물의 고리형 올레핀 부가 공중합체 및 이들의 제조 방법을 제공한다.

이하에서 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물(고리형 모노머)의 부가 호모 중합체(addition homopolymer), 및 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물(고리형 모노머)와 또 다른 노보넨계 화합물(고리형 모노머)의 부가 공중합체(addition copolymer)를 제공하는 것이다.

고리형 노보넨계 화합물 또는 노보넨계 유도체는 하기 화학식 3a와 같은 최소한 하나의 노보넨 단위를 포함하는 모노머를 뜻한다.

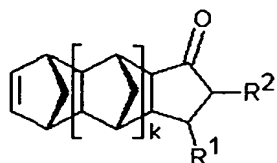
[화학식 3a]



따라서 본 발명의 가장 간단한 모노머는 노보넨이라 불리는 바이시클로[2,2,1]헵트-2-엔(bicyclo[2.2.1]hept-2-ene)이다.

본 발명의 포오손-칸트 타입의 노보넨계 화합물(고리형 모노머)은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 모노머를 뜻한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1의 식에서,

k는 0 내지 4의 정수이며;

R¹, 과 R²는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 황을 포함하는 라디칼이며;

상기 R¹, 과 R²는 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

상기 황을 포함하는 라디칼은 SR, RSR, SSR, RSSR, S(=O)R, RS(=O)R, R₂C(=S)R, RC(=S)SR, RSO₃H, RN=C=S, RNNC(=S)R, (CH₂)_n[C(=O)]_n—O—(CH₂)_nSRⁿ, (O)_n—C(=O)—C(=O)—O—(CH₂)_nSRⁿ, (CH₂)_n[C(=O)]_n—NH—(CH₂)_nSRⁿ, Rⁿ—C(=O)—O—CH₂—CH(OH)—CH₂—NH—(CH₂)_nSRⁿ, (CH₂)_n—CH₂—N⁺H₂—CH₂—CH₂—NH—(CH₂)_nSRⁿ Cl⁻, 또는

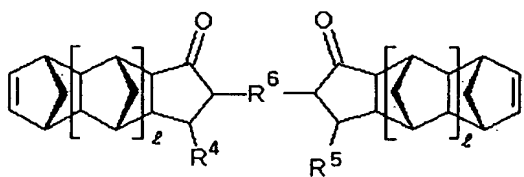
상기 각각의 황을 포함하는 라디칼에 표시된

R, 및 Rⁿ는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬 카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

Rⁿ는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

상기 Rⁿ는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R와 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있으며, 각각의 n은 0 또는 1 이고, 각각의 n, 및 n₁는 1 내지 10의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

각각의 l 은 독립적으로 또는 동시에, 0 내지 4의 정수이고;

R^6 은 알킬 디라디칼; 아릴 디라디칼; 알콕시 알킬 디라디칼; 알콕시 실릴 디라디칼; 또는 알케닐 디라디칼이고;

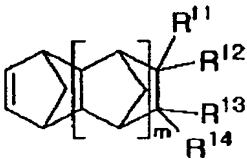
R^4 , 및 R^5 는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬 (aralkyl); 탄소수 3내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 황을 포함한 라디칼이고,

상기 R^4 , 및 R^5 는 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

상기 황을 포함하는 라디칼은 상기 화학식 1의 정의와 같다.

본 발명의 부가 중합체는 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 모노머의 부가 호모폴리머, 및 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 모노머와 하기 화학식 3으로 표시되는 모노머의 무작위 공중합체를 포함한다.

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서,

m 은 0 내지 4의 정수이고,

R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고,

상기 R^{11} , R^{12} , R^{13} , 및 R^{14} 는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R^{11} 과 R^{12} , 또는 R^{13} 와 R^{14} 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R^{11} , 또는 R^{12} 가 R^{13} , 및 R^{14} 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

이와 같은 부가 중합체는 니켈계나 팔라듐계와 같은 후전이금속 촉매를 사용하여 제조한다.

본 발명의 폴리머는 포오손-칸트 타입의 모노머를 포함하며 그 양은 0.1 내지 100 몰%이다.

본 발명의 부가 중합체를 제조하는 폴리머 시스템은 포오손-칸트 타입의 모노머, 또는 최소한 한 종류의 포오손-칸트 타입의 모노머와 상기 화학식 3의 노보넨계 모노머를 VIII족의 금속화합물을 촉매로 포함하는 촉매 시스템 하에서 중합하여 제조한다. 상기 폴리머 시스템은 통상적인 중합방법과 같이 용매에 중합하고자 하는 모노머, 촉매, 필요시 조촉매를 혼합하고, 이 반응 혼합물로부터 중합하여 제조한다.

본 발명의 중합반응이 진행되는 온도는 -100 내지 200 °C, 바람직하게는 -60 °C 내지 90 °C, 혹은 더욱 바람직하게는 -10 내지 80 °C가 적당하다. 이때 중합 용매의 끓는점이 중합온도보다 높은 용매를 선택하는 것이 바람직하다.

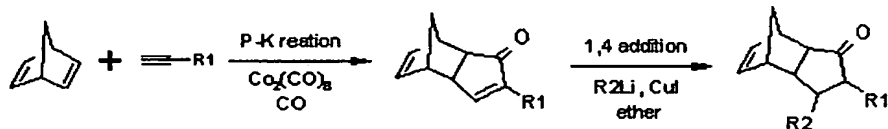
본 발명의 중합체의 분자량(M_n)은 10,000 내지 1,000,000 사이가 바람직하다.

본 발명은 포오손-칸트 타입의 엑소-선택(exo-selective)한 모노머를 포함하는 부가 중합체를 제공하므로 본 발명에 따른 중합체를 제조할 때 다양한 기능기를 도입할 수 있다. 더욱 중요하게는, 일반적으로 도입된 기능기가 엔도(endo)인 경우 이들 엔도(endo)로 치환된 기능기를 가진 모노머를 중합 또는 공중합할 때, 중합 또는 공중합 수율이 현저

히 감소하는 것으로 알려져 있는데, 본 발명에 따른 포오손-칸트 타입의 모노머는 엑소-선택(exo-selective)한 모노머를 제공하므로 이들을 중합 또는 공중합할 때 중합 또는 공중합도를 현저히 증대시킬 수 있다.

본 발명의 포오손-칸트 타입의 모노머 합성 방법을 설명하자면 하기 반응식 2와 같다.

[반응식 2]

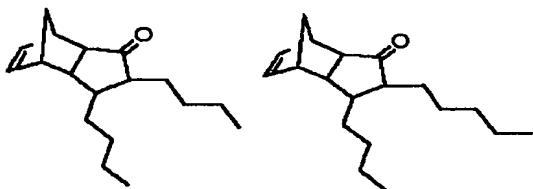


포오손-칸트 반응을 이용해 노보나디엔(norbornadiene)과 여러 가지 알킨(alkyne)을 사용해서 하기 화학식 1a 내지 화학식 1i와 같은 노보넨 유도체를 높은 수율로 합성했다. 이 물질은 기능기가 한 개 있는 폴로서 오각링은 시클로펜테논(cyclopentenone)의 형태를 가지고 있다. 여기에 리튬 구리 친핵체(lithium copper nucleophile)를 공격해서 1,4-부가(1,4-addition)로 두 번째 기능기의 도입 이 높은 수율로 가능하다.

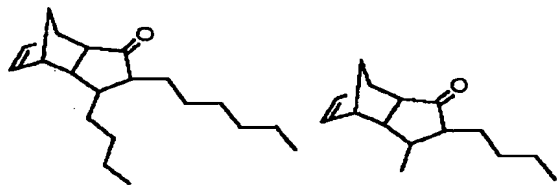
본 발명에서 사용한 방법에서 장점은 첫째, 반응이 촉매성 반응(catalytic reaction)이므로 대규모(large scale)로 실험하는데 유리하다는 점, 둘째 여러 가지 알킨(alkyne)과 친핵체(nucleophile)를 사용하여 다양한 변화를 줄 수 있다는 점, 및 셋째 만들어진 노보넨 모노머(monomer) 유도체들은 노보넨 중합(polymerization)에 유리하다고 알려진 엑소 형태(exo conformation)를 하고 있다는 점이다.

본 발명에 따라 합성된 모노머의 보기는 아래와 같다.

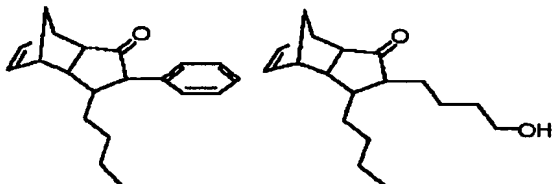
[화학식 1a] [화학식 1b]



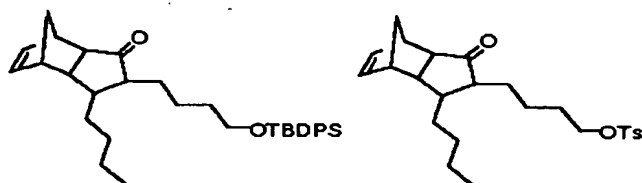
[화학식 1c] [화학식 1d]



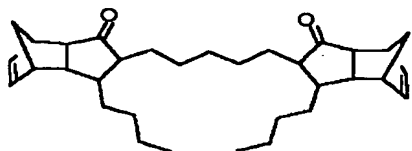
[화학식 1e] [화학식 1f]



[화학식 1g] [화학식 1h]



[화학식 1i]



본 발명 방법에 따르면 모노머(monomer)에 알킬(alkyl)이나 극성 기능을 목적에 따라 쉽게 도입할 수 있으므로 새로운 물리적 특성을 가지는 고분자를 합성할 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 포오손-칸트 반응에 의해 얻어진 노보넨계 유도체는 기능을 다양하게 도입할 수 있으며 이들 기능을 조절하면 별도의 노보넨계 유도체를 공중합시 첨가하지 않아도 생성된 고리형 올레핀 공중합체의 물성(경도, 금속 부착성 등)을 증가시킬 수 있다.

따라서 본 발명의 고리형 올레핀 부가 중합체는 유전상수가 낮으며, 흡습성이 낮고, 유리전이 온도가 높으며, 열안정성 및 산화안정성(oxidative stability)이 우수하고, 내화학성이 우수하고 질기며(toughness), 금속 접착성이 우수하다. 또한 광학적 특성이 우수하며, 커플링제 없이 전자 소재의 기질(substrate)에 부착될 수 있으며, 집적회로나 다중칩모듈(multichip modules)과 같은 전자소재를 구성하는 저유전 코팅제 또는 울타리 성질(barrier property)이 필요한 패키징 등에도 사용될 수 있다.

이하의 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 단, 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이지 이들만으로 한정하는 것은 아니다.

[실시예]

공기나 물에 민감한 화합물을 다루는 모든 작업은 표준 쉐렌크 기술(standard Schlenk technique) 혹은 드라이 박스 기술을 사용하여 실시되었다.

핵자기 공명 스펙트럼은 Bruker 300 spectrometer를 사용하여 얻었으며, ^1H NMR은 300 MHz에서, 그리고 ^{13}C NMR은 75 MHz에서 측정되었다.

IR스펙트럼은 Shimadzu IR-470을 이용하여 기록되었다.

공중합체의 분자량과 분자량 분포는 GPC(gel permeation chromatography)를 사용하여 측정하였으며 이때 폴리스티렌(polystyrene) 샘플을 표준으로하였다.

TGA 및 DSC와 같은 열분석은 TA Instrument(TGA 2050)(heating rate 10 K/min)를 이용하여 실시되었다. HRMS는 서울대학교의 Interuniversity center natural science facility에서 측정하였다.

톨루엔은 포타슘/벤조페논(potassium/benzophenone)에서 증류하여 정제하였으며, CH_2Cl_2 는 P_2O_5 에서 말린 후 다시 CaH_2 에서 증류 정제되었다.

제조예 1

(화학식 1b의 모노머(3-butyl-2-pentyl-2,3,3a,4,7,7a-hexahydro-4,7-methano-inden-1-one)의 합성)

1-헵틴(1-heptyne; 2.0 mL, 15 mmol), 노보나디엔(norbornadiene; 2.5 mL, 2.25 mmol), $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ (35 mg, 1 mol%)와 CH_2Cl_2 20 mL를 스테인레스 스틸 반응기에 투입하였다. 이 반응기에 일산화탄소를 채워서 30 기압까지 가압한 후 130 $^\circ\text{C}$ 로 18 시간 동안 반응시켰다. 반응기를 상온까지 식힌 후 일산화탄소를 배출시키고 용액을 필터하였다. 필터된 용액을 중발 건조시킨 후 실리카겔 컬럼에서 크로마토그래피 방법을 이용하여 분리하였다. 이때 전개액(eluting

solution)은 헥산/에틸아세테이트(v/v 10:1)의 혼합용액을 사용하였다. 전개액을 제거하여 3.0 g의 생성물을 얻었다(수율: 92%).

이 생성물을 5 ml의 에테르에 녹인 후, -78 °C에서 30 ml의 에테르에 녹인 $n\text{Bu}_2\text{CuLi}$ (3.5g의 CuI 에 2.5 M의 $n\text{BuLi}$ 14.5 ml를 반응시켜서 제조)에 넣었다. 이 반응물을 상온까지 가열하면서 5 시간 동안 교반하였다. 이 반응물에 차가운 물 5 ml를 넣은 후 셀라이트 패드(Celite pad)를 통과시키고 나서 유기 층을 분리해 내었다. 물층은 다시 20 ml의 에테르를 사용하여 남아있는 생성물을 추출해 내었다. 이렇게 추출된 에테르용액과 앞서 분리된 에테르용액을 합한 후, 합한 용액을 무수 황산마그네슘을 이용하여 말렸다. 이렇게 말린 용액은 증발시킨 후 헥산/에틸아세테이트(v/v 15:1)를 전개액으로 사용하여 실리카젤에서 크로마토그래피 방법으로 분리하여 최종 생성물인 화학식 1b의 화합물을 85 %의 수율로 얻었다.

^1H NMR (CDCl_3) 6.19 (m, 1 H), 6.13 (m, 1 H), 3.12 (br s, 1 H), 2.71 (br s, 1 H), 2.30 (m, 1 H), 2.20 (br, 1 H), 1.89 (br, 1 H), 1.70 (br, 1 H), 1.56 (m, 2 H), 1.41-1.20 (m, 11 H), 1.10 (m, 1 H), 0.96 (m, 3 H), 0.89 (m, 3 H) ppm;

^{13}C NMR (CDCl_3) 219.1, 138.7, 137.8, 59.7, 54.8, 48.6, 47.4, 45.1, 45.0, 36.8, 30.1, 29.6, 27.9, 23.5, 23.4, 14.5, 14.3 ppm;

IR CO 1730 cm^{-1} ;

HRMS M^+ calcd. 261.2218, obsd. 261.2216.

제조예 2~9

마찬가지 방법으로 나머지 화합물로 화학식 1a와 화학식 1c 내지 1i의 화합물을 제조하였다.

(화학식 1a의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 6.10 (m, 1 H), 6.05 (m, 1 H), 3.02 (br s, 1 H), 2.65 (br s, 1 H), 2.07 (m, 1 H), 1.74 (t, 8.0 Hz, 1 H), 1.50 (m, 1 H), 1.36-1.18 (m, 7 H), 1.15 (d, 6.5 Hz, 3 H), 0.99 (d, 9.3 Hz, 1 H), 0.82 (t, 6.7 Hz, 3 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 216.0, 137.5, 136.6, 59.8, 53.3, 48.0, 45.9, 44.2, 43.6, 39.4, 28.5, 26.4, 22.4, 20.3, 13.3 ppm; IR CO 1730 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 219.1749, obsd. 219.1742.

(화학식 1c의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 6.19 (m, 1 H), 6.12 (m, 1 H), 3.11 (br s, 1 H), 2.70 (br s, 1 H), 2.29 (d, 9.1 Hz, 1 H), 2.19 (br, 1 H), 1.89 (br, 1 H), 1.69 (br, 1 H), 1.56 (m, 2 H), 1.44-1.25 (m, 13 H), 1.07 (d, 9.1 Hz, 1 H), 0.95 (t, 6.8 Hz, 3 H), 0.88 (t, 6.8 Hz, 3 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 218.7, 138.2, 137.3, 59.3, 54.3, 48.1, 46.9, 44.6, 44.5, 36.3, 32.1, 29.6, 27.6, 26.6, 22.9, 22.4, 14.0, 13.9 ppm; IR CO 1732 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 275.2375, obsd. 275.2372.

(화학식 1d의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 6.11 (m, 1 H), 6.03 (m, 1 H), 3.40 (br s, 1 H), 3.03 (br s, 1 H), 2.20 (d, 9.0 Hz, 1 H), 2.15 (br, 1 H), 1.85 (m, 1 H), 1.63 (m, 1 H), 1.48 (m, 2 H), 1.40-1.14 (m, 15 H), 0.98 (d, 9.1 Hz, 1 H), 0.87 (t, 6.6 Hz, 3 H), 0.80 (t, 6.5 Hz, 3 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 218.1, 138.1, 137.2, 59.2, 54.2, 48.0, 46.9, 44.5, 36.3, 31.6, 29.0, 27.6, 26.9, 22.9, 22.5, 13.9, 13.8 ppm; IR CO 1732 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 289.2531, obsd. 289.2525.

(화학식 1e의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 7.32 (t, 5.9 Hz, 2 H), 7.25 (t, 5.9 Hz, 1 H), 7.04 (d, 6.0 Hz, 2 H), 6.25 (m, 1 H), 6.19 (m, 1 H), 3.43 (d, 12.0 Hz, 1 H), 3.26 (br s, 1 H), 2.82 (br s, 1 H), 2.48 (d, 9.1 Hz, 1 H), 2.05 (t, 8.3 Hz, 1 H), 1.79 (m, 1 H), 1.6201.22 (m, 8 H), 0.86 (t, 6.8 Hz, 3 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 215.4, 138.4, 137.6, 137.4, 128.8, 128.5, 127.0, 67.1, 54.6, 48.0, 47.9, 46.5, 44.9, 44.7, 35.8, 29.6, 22.9, 13.9 ppm; IR CO 1732 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 281.1905, obsd. 281.1913.

(화학식 1f의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 6.18 (m, 1 H), 6.13 (m, 1 H), 4.11 (m, 1 H), 3.60 (d, 4.5 Hz, 2 H), 3.09 (br s, 1 H), 2.97 (br s, 1 H), 2.70 (br s, 1 H), 2.29 (d, 8.1 Hz, 1 H), 2.20 (br, 1 H), 2.02 (d, 4.1 Hz, 2 H), 1.91 (br, 1 H), 1.70 (br, 1 H), 1.54-0.88 (m, 14 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 218.7, 138.0, 137.0, 125.7, 61.9, 60.1, 59.1, 54.1, 47.2, 46.7, 44.5, 44.4, 44.2, 36.0, 32.6, 29.4, 26.9, 22.9, 22.7, 13.8 ppm; IR CO 1723 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 277.2168, obsd. 277.2173.

(화학식 1g의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 7.77 (d, 8.3 Hz, 2 H), 7.33 (d, 8.2 Hz, 2 H), 6.19 (m, 1 H), 6.12 (m, 1 H), 4.01 (t, 6.4 Hz, 2 H), 3.10 (br s, 1 H), 2.70 (br s, 1 H), 2.45 (s, 3 H), 2.28 (d, 8.9 Hz, 1 H), 2.20 (br, 1 H), 1.89-0.95 (m, 19 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 218.3, 144.6, 138.2, 137.2, 133.0, 129.7, 127.8, 70.3, 58.9, 54.2, 47.9, 46.8, 44.6, 44.5, 44.4, 36.2, 29.5, 29.1, 26.9, 22.9, 22.8, 21.5, 14.0 ppm; IR CO 1724 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 431.2256, obsd. 431.2250.

(화학식 1h의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 7.57 (d, 6.0 Hz, 4 H), 7.25 (m, 6 H), 6.11 (m, 1 H), 6.03 (m, 1 H), 3.58 (t, 5.5 Hz, 2 H), 3.03 (br s, 1 H), 2.62 (br s, 1 H), 2.20 (d, 9.1 Hz, 1 H), 2.10 (br, 1 H), 1.80 (m, 1 H), 1.62 (m, 1 H), 1.48-1.18 (m, 14 H), 0.96 (s, 9 H), 0.86 (t, 6.5 Hz, 3 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 219.2, 138.7, 137.7, 135.9, 134.5, 129.9, 128.0, 64.1, 59.8, 54.8, 48.7, 47.5, 45.3, 45.1, 36.9, 33.3, 30.2, 28.0, 27.3, 23.7, 23.5, 19.6, 14.6 ppm; IR CO 1728 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 515.3345, obsd. 515.3333.

(화학식 1i의 화합물)

^1H NMR (CDCl_3) 6.12 (m, 4 H), 6.04 (m, 4 H), 3.03 (br s, 4 H), 2.63 (br s, 4 H), 2.20 (d, 9.0 Hz, 4 H), 2.10 (br, 4 H), 1.81 (m, 4 H), 1.61-1.18 (m, 14 H), 0.98 (d, 9.0 Hz, 4 H), 0.90-0.85 (m, 6 H) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 218.6, 138.2, 137.3, 59.2, 54.3, 48.0, 46.8, 44.6, 44.5, 44.4, 36.3, 30.3, 29.6, 27.6, 27.5, 26.8, 26.7, 22.9, 14.0 ppm; IR CO 1729 cm^{-1} ; HRMS M^+ calcd. 477.3733, obsd. 477.3736.

실시예 1

(화학식 1b의 화합물의 중합 - 호모폴리머 제조)

드라이 박스에서 상기 제조예 1에서 제조한 화학식 1b의 화합물(1.2 g, 4.6 mmol)을 CH_2Cl_2 와 톨루엔의 혼합용액(v/v. 1:1) 5 mL에 녹였다. $[(\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$ 8.4 mg과 AgBF_4 10 mg을 4 mL의 CH_2Cl_2 와 톨루엔(v/v. 1:1)의 혼합용액에서 반응시킨 후, 필터하여 팔라듐 촉매를 제조하였다.

이 팔라듐 촉매에 상기 모노머 용액을 투입하였다. 이 용액을 상온에서 18시간 동안 교반한 후, 메탄올을 넣어 반응을 중지시켰다. 생성된 폴리머는 필터로 분리한 후 메탄올로 씻고 나서 진공상태에서 건조하여 1.18 g의 폴리머를 얻었다.

이 호모폴리머의 분석결과는 하기와 같다.

^1H NMR (CDCl_3) 2.9-1.7 (br m), 1.7-1.28 (max.)-1.1 (br m), 0.88 (br s) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 22.5 (br s), 14.1 (br s) ppm.

실시예 2~9

상기 실시예 1과 같은 방법으로 나머지 화합물 화학식 1a와 화학식 1c 내지 1i의 화합물을 중합하여 각각의 호모폴리머를 제조하였다.

각각의 호모폴리머의 분석결과는 하기와 같다.

(화학식 1a의 호모폴리머)

^1H NMR (CDCl_3) 2.9-1.7 (br m), 1.7-1.30 (max.)-1.1 (br m), 0.89 (br s) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 23.1 (br s), 13.9 (br s) ppm.

(화학식 1c의 호모폴리머)

^1H NMR (CDCl_3) 2.9-1.7 (br m), 1.7-1.26 (max.)-1.1 (br m), 0.87 (br s) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 22.7 (br s), 14.1 (br s) ppm.

(화학식 1d의 호모폴리머)

^1H NMR (CDCl_3) 2.9-1.7 (br m), 1.7-1.29 (max.)-1.1 (br m), 0.89 (br s) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 23.1 (br s), 14.0 (br s) ppm.

(화학식 1e의 호모폴리머)

^1H NMR (CDCl_3) 7.6-7.25 (max.)-7.1 (br m), 7.1-6.97(max)-6.5 (br m), 3.6-1.6 (br m), 1.6-1.21 (max.)-0.9 (br m), 0.9-0.83 (max.)-0.5 (br s) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 22.9 (br s), 14.1 (br s) ppm.

(화학식 1g의 호모폴리머)

^1H NMR (CDCl_3) 7.64 (br s), 7.34 (br s), 3.8-3.63 (max.)-3.4 (br m), 2.9-1.7 (br m), 1.7-1.33 (max.)-1.1 (br m), 1.03 (br s) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 225-215 (br m), 135.5 (br s), 133.9 (br s), 129.5 (br s), 127.5 (br s), 65-62 (br m), 60-20 (br m), 26.8 (br s), 19.2 (br s), 14.1 (br s) ppm.

(화학식 1h의 호모폴리머)

^1H NMR (CDCl_3) 7.75 (br s), 7.33 (br s), 4.203.98 (max.)-1.7 (br m), 3.46 (br s), 1.7-1.35 (max.)-1.1 (br m), 0.93 (br s) ppm; ^{13}C NMR (CDCl_3) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 25-23.2 (max.)-20, 21.6 (br s), 14.1 (br s) ppm.

각각의 호모폴리머의 물성을 하기 표 1에 나타내었다.

[표 1]

구 분		Mw	Mn	Mw/Mn	IR(CO)	수율(%)
실시예 2	화학식 1a의 호모폴리머	28400	15100	1.88	1731	98
실시예 1	화학식 1b의 호모폴리머	22400	12800	1.75	1730	93
실시예 3	화학식 1c의 호모폴리머	17800	10500	1.70	1728	90
실시예 4	화학식 1d의 호모폴리머	27300	15400	1.77	1729	82
실시예 5	화학식 1e의 호모폴리머	15200	9600	1.58	1733	87
실시예 6	화학식 1f의 호모폴리머	-	-	-	-	n.r.
실시예 7	화학식 1g의 호모폴리머	12500	8400	1.49	1727	92
실시예 8	화학식 1h의 호모폴리머	17200	11200	1.54	1726	80
실시예 9	화학식 1i의 호모폴리머	-	불용 (insoluble)	-	-	98

(금속 부착성 실험)

상기 실시예 1~9에서 중합된 중합체 중에서 화학식 1a, 1b, 1c, 1d, 1g, 및 1h의 호모폴리머의 금속 부착성을 시험하기 위하여 각각의 중합체를 메시틸렌에 5 중량%로 녹인 후, 크롬, 알루미늄, 및 텅스텐의 패턴이 입혀진 유리판에 0.317 μ m의 두께로 코팅하였다. 이 박막들을 가로, 세로 5 x 5 mm의 정방형 격자모양으로 분리한 후, 180° 테이프 시험을 실시하였다. 시험결과 9 개의 격자 중 한 개의 격자도 패턴이 입혀진 유리판으로부터 테이프에 의해 유리되지 않았다.

실시예 10~11

(화학식 1b의 화합물과 화학식 3a의 화합물의 공중합 - 코폴리머 제조)

하기 표 2에 나타난 바와 같이 상기 포오손-칸트 타입의 모노머와 노보넨의 공중합을 모노머만을 변경하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 같은 방법으로 실시하여 공중합체를 얻었다.

여기에서, 실시예 10은 화학식 1b의 화합물과 화학식 3a의 화합물을 1:1의 몰비로 중합하였고, 실시예 11은 화학식 1b의 화합물과 화학식 3a의 화합물을 1:5의 몰비로 중합하였다. 각각의 코폴리머의 물성은 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2]

구 분		몰비	Mw	Mn	Mw/Mn	IR(CO)	수율(%)
실시예 10	화학식 1b와 화학식 3a의 코폴리머	1:1	65700	12500	5.27	1727	98
실시예 11	화학식 1b와 화학식 3a의 코폴리머	1:5	153800	25400	6.06	1726	98

각각의 코폴리머의 분석결과는 하기와 같다.

(실시예 3의 화학식 1b의 화합물과 화학식 3a의 화합물을 1:1의 몰비로 중합한 코폴리머)

¹ H NMR (CDCl₃) 2.9-1.7 (br m), 1.7-1.33(max)-1.1 (br m), 0.89 (br s) ppm; ¹³ C NMR (CDCl₃) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 23.1(br s), 13.9 (br s) ppm.

(실시예 4의 화학식 1b의 화합물과 화학식 3a의 화합물을 1:5의 몰비로 중합한 코폴리머)

¹ H NMR (CDCl₃) 2.9-2.36(max)-1.7 (br m), 1.7-1.33(max)-1.1 (br m), 0.89 (br s) ppm; ¹³ C NMR(CDCl₃) 225-215 (br m), 60-25 (br m), 23.1(br s), 13.9 (br s) ppm.

(금속 부착성 실험)

상기 실시예 10~11에서 중합된 중합체 중에서 화학식 1a 와 화학식 3a의 코폴리머의 금속 부착성을 시험하기 위하여 제조된 중합체를 메시틸렌에 5 중량%로 녹인 후, 크롬, 알루미늄, 및 텅스텐의 패턴이 입혀진 유리판에 0.317 μ m의 두께로 코팅하였다. 이 박막들을 가로, 세로 5 x 5 mm의 정방형 격자모양으로 분리한 후, 180° 테이프 시험을 실시하였다. 시험결과 화학식 3a의 함량이 적은 실시예 11의 공중합체는 9 개의 격자 중 한 개의 격자도 패턴이 입혀진 유리판으로부터 테이프에 의해 유리되지 않았다. 또한 화학식 3a의 함량이 높은 실시예 10의 공중합체는 9 개의 격자 중 2 개의 격자가 패턴이 입혀진 유리판으로부터 테이프에 의해 유리되었으나, 나머지 7 개의 격자는 유리되지 않았다.

발명의 효과

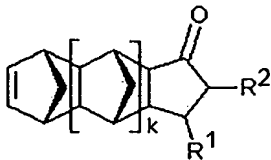
본 발명에 따라 제조되는 포오손-칸트 타입의 기능기를 가지고 있는 노보넨계 화합물의 중합체는 투명도가 우수하며, 울타리 특성(barrier property)이 뛰어나서 투명소재, 패키징 소재로 적용이 가능하며, 또한 절연성 전자재료 등으로 사용될 수 있을 만큼 유전상수가 낮고, 열안정성 및 강도가 우수하여 경도나 금속과의 부착성이 우수한 특징을 갖는다.

(57) 청구의 범위

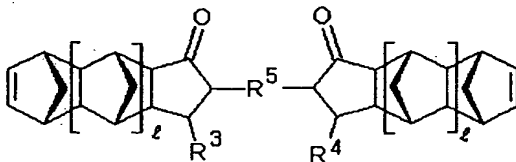
청구항 1.

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물의 고리형 올레핀 부가 호모폴리머:

[화학식 1]



[화학식 2]

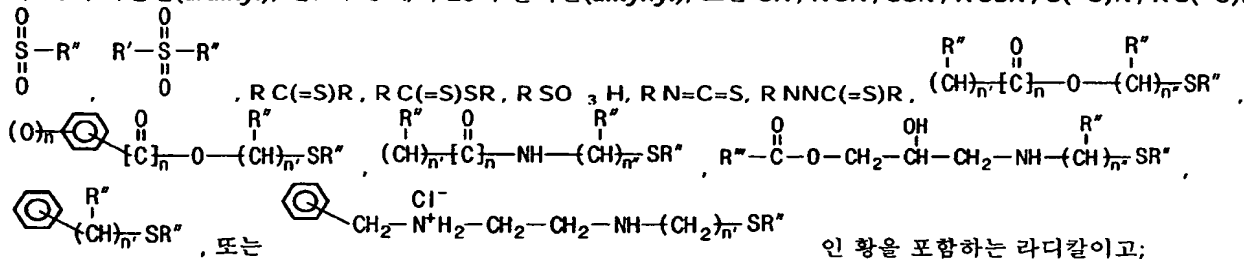


상기 화학식 1 및 화학식 2의 식에서,

k는 0 내지 4의 정수이며;

각각의 l은 독립적으로 또는 동시에, 0 내지 4의 정수이고;

R¹, R², R³, 및 R⁴는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 SR, RSR, SSR, RSSR, S(=O)R, RS(=O)R,



인 황을 포함하는 라디칼이고;

상기 R¹과 R², 및 R³과 R⁴는 각각 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

R⁵은 알킬 디라디칼; 아릴 디라디칼; 알콕시 알킬 디라디칼; 알콕시 실릴 디라디칼; 또는 알케닐 디라디칼이며;

상기 R¹, R², R³, 및 R⁴에서 정의되는 각각의 황을 포함하는 라디칼에 표시된

각각의 n은 0 또는 1 이고, 각각의 m, 및 n는 1 내지 10의 정수이고;

R¹, 및 R²는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬퍼옥시, 알킬 카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

R³는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬퍼옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고,

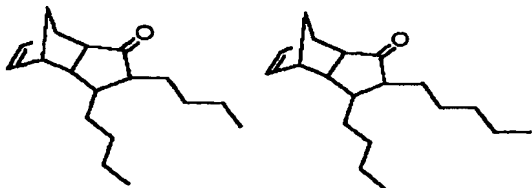
상기 R는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R와 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있다.

청구항 2.

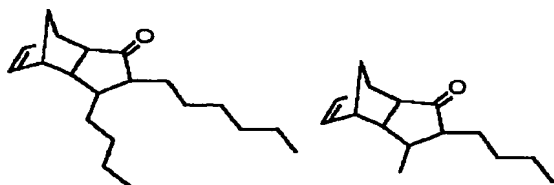
제 1 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물이 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1c로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1d로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1e로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1f로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1g로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1h로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 1i로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 고리형 올레핀 부가 호모폴리머:

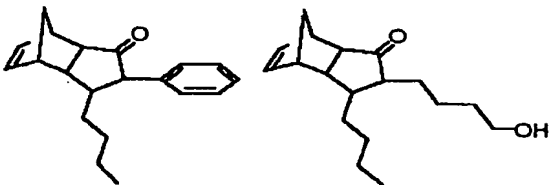
[화학식 1a] [화학식 1b]



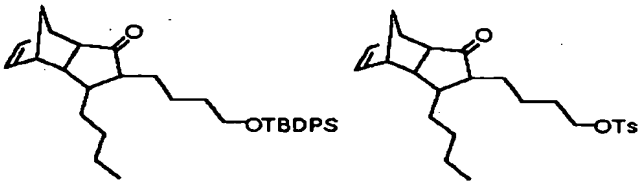
[화학식 1c] [화학식 1d]



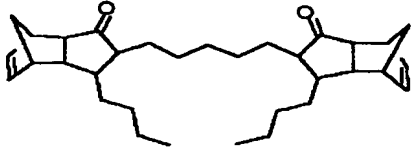
[화학식 1e] [화학식 1f]



[화학식 1g] [화학식 1h]



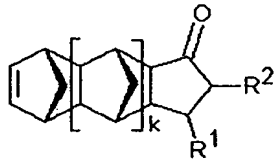
[화학식 1i]



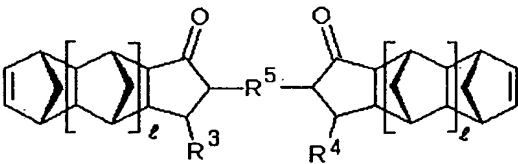
청구항 3.

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 고리형 올레핀 부가 공중합체(addition copolymer):

[화학식 1]



[화학식 2]

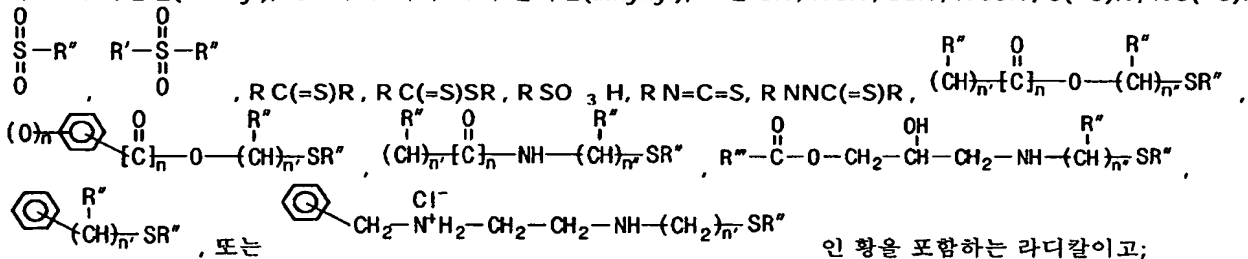


상기 화학식 1 및 화학식 2의 식에서,

k는 0 내지 4의 정수이며;

각각의 l 은 독립적으로 또는 동시에, 0 내지 4의 정수이고;

R¹, R², R³, 및 R⁴는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 SR, RSR, SSR, RSSR, S(=O)R, RS(=O)R,



상기 R¹ 과 R², 및 R³ 과 R⁴ 는 각각 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

R⁵ 은 알킬 디라디칼; 아릴 디라디칼; 알콕시 알킬 디라디칼; 알콕시 실릴 디라디칼; 또는 알케닐 디라디칼이며;

상기 R¹, R², R³, 및 R⁴ 에서 정의되는 각각의 황을 포함하는 라디칼에 표시된

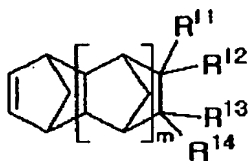
각각의 n은 0 또는 1 이고, 각각의 n, 및 n 은 1 내지 10의 정수이고;

R, 및 R 는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬 카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

R 는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고,

상기 R 는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R 와 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있으며;

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고;

R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴ 는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

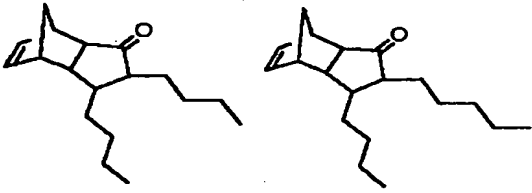
상기 R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴ 는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R¹¹ 과 R¹², 또는 R¹³ 와 R¹⁴ 가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R¹¹, 또는 R¹² 가 R¹³, 및 R¹⁴ 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.

청구항 4.

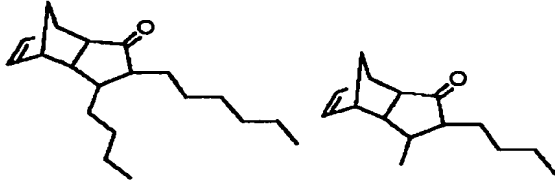
제 3 항에 있어서,

상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 화합물이 하기 화학식 1a로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1b로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1c로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1d로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1e로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1f로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1g로 표시되는 화합물, 하기 화학식 1h로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 1i로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 고리형 올레핀 부가 공중합체;

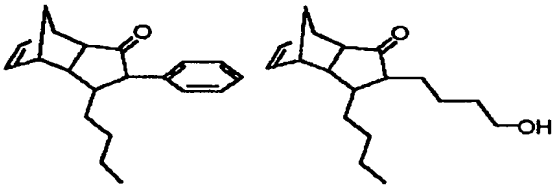
[화학식 1a] [화학식 1b]



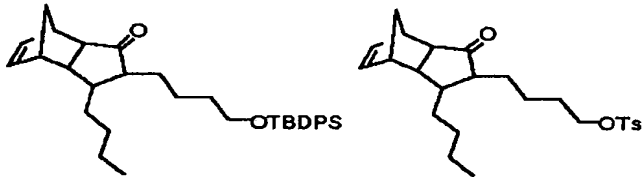
[화학식 1c] [화학식 1d]



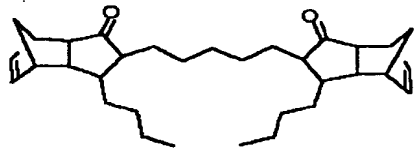
[화학식 1e] [화학식 1f]



[화학식 1g] [화학식 1h]



[화학식 1i]

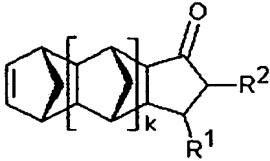


청구항 5.

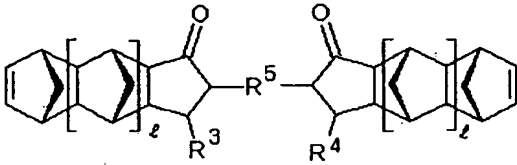
하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물의 고리형 올레핀 부가 호모폴리머의 제조방법에 있어서,

하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 노보넨계 모노머를 VIII족 금속 화합물의 촉매 시스템 하에서 중합시키는 단계를 포함하는 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]

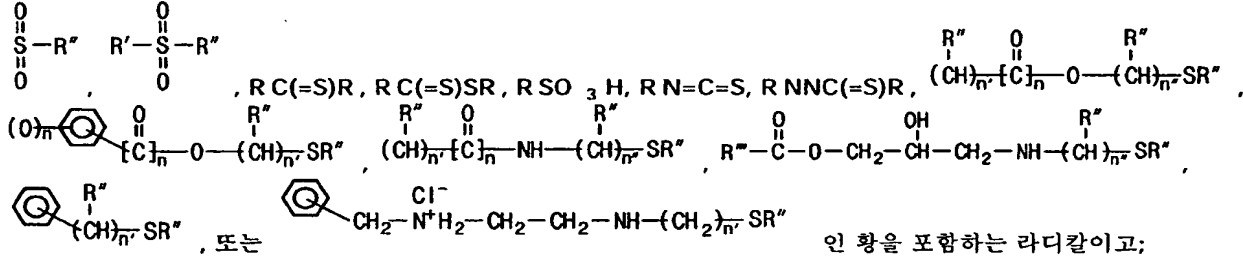


상기 화학식 1 및 화학식 2의 식에서,

k는 0 내지 4의 정수이며;

각각의 l은 독립적으로 또는 동시에, 0 내지 4의 정수이고;

R 1, R 2, R 3, 및 R 4는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 SR, R SR, SSR, R SSR, S(=O)R, R S(=O)R,



상기 R 1과 R 2, 및 R 3과 R 4는 각각 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며;

R 5은 알킬 디라디칼; 아릴 디라디칼; 알콕시 알킬 디라디칼; 알콕시 실릴 디라디칼; 또는 알케닐 디라디칼이며;

상기 R 1, R 2, R 3, 및 R 4에서 정의되는 각각의 황을 포함하는 라디칼에 표시된

각각의 n은 0 또는 1 이고, 각각의 n, 및 n은 1 내지 10의 정수이고;

R, 및 R'는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬 카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

R는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고,

상기 R는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R와 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있다.

청구항 6.

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 고리형 올레핀 부가 공중합체 (addition copolymer)의 제조방법에 있어서,

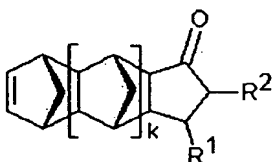
a) 하기 화학식 1로 표시되는 화합물 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 1 종 이상 선택되는 노보넨계 모노머 및

b) 1 종 이상의 하기 화학식 3으로 표시되는 노보넨계 모노머

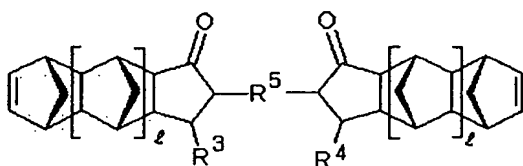
를 VIII족 금속 화합물의 촉매 시스템 하에서 공중합시키는 단계

를 포함하는 제조방법:

[화학식 1]



[화학식 2]

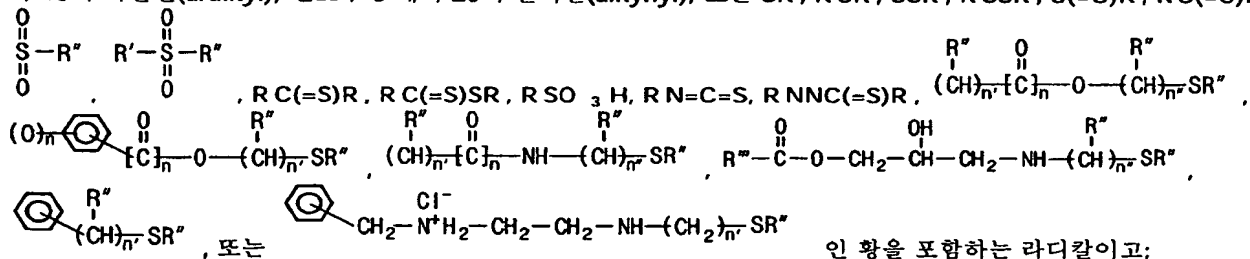


상기 화학식 1 및 화학식 2의 식에서,

k 는 0 내지 4의 정수이며;

각각의 l 은 독립적으로 또는 동시에, 0 내지 4의 정수이고:

R¹, R², R³, 및 R⁴는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시 알킬, 알콕시 실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl); 또는 SR, RSR, SSR, RSSR, S(=O)R, RS(=O)R



상기 R¹과 R², 및 R³과 R⁴는 각각 수소 또는 할로젠이 아닌 경우, 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리덴 그룹; 탄소수 3 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있으며,

R⁵은 알킬 디라디칼; 아릴 디라디칼; 알콕시 알킬 디라디칼; 알콕시 실릴 디라디칼; 또는 알케닐 디라디칼이며;

상기 R¹, R², R³, 및 R⁴에서 정의되는 각각의 황을 포함하는 라디칼에 표시된

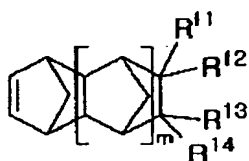
각각의 n은 0 또는 1 이고, 각각의 n, 및 n은 1 내지 10의 정수이고;

R, 및 R¹는 각각 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬 카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

R²는 각각 독립적으로, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고,

상기 R³는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R³와 연결되어 시클릭 그룹을 형성할 수 있으며;

[화학식 3]



상기 화학식 3의 식에서,

m은 0 내지 4의 정수이고;

R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴는 각각 독립적으로 또는 동시에, 수소; 할로젠; 탄소수 1 내지 20의 선형 또는 가지 달린 알킬, 알콕시, 알콕시실릴, 알킬페옥시, 알킬카보닐옥시, 아릴옥시, 아릴옥시실릴, 알케닐, 또는 비닐; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 5 내지 12의 시클로알킬; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 6 내지 40의 아릴; 탄화수소로 치환된 또는 치환되지 않은 탄소수 7 내지 15의 아랄킬(aralkyl); 또는 탄소수 3 내지 20의 알키닐(alkynyl)이고;

상기 R¹¹, R¹², R¹³, 및 R¹⁴는 수소, 또는 할로젠이 아닌 경우, R¹¹과 R¹², 또는 R¹³와 R¹⁴가 서로 연결되어 탄소수 1 내지 10의 알킬리텐 그룹을 형성할 수 있고, 또는 R¹¹, 또는 R¹²가 R¹³, 및 R¹⁴ 중의 어느 하나와 연결되어 탄소수 4 내지 12의 포화 또는 불포화 시클릭 그룹; 또는 탄소수 6 내지 17의 방향족 고리화합물을 형성할 수 있다.